

WPI / DERWENT

- AN - 1996-502720 [50]
 AP - JP19950091875 19950324
 CPY - JAPS
 DC - A18 B04 D16 G02
 DR - 0460-S 0460-U 0708-S 0708-U 1508-U
 FS - CPI
 IC - C08F2/18
 MC - A10-B03 B04-C03B B11-B B12-K04 B12-M10A D05-H10 D05-H13 G02-A02C
 G02-A02D G06-G06
 M1 - [01] H7 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M213 M232 M262 M281 M320 M416 M423
 M431 M781 M782 M903 M904 M910 N135 P831 Q233 Q508 Q606 R052 V743;
 R00460-M R00460-Q; 0460-S 0460-U
 - [03] G010 G100 H7 H715 H721 M210 M212 M240 M281 M320 M414 M423 M431
 M510 M520 M531 M540 M610 M781 M782 M903 M904 M910 N135 P831 Q233 Q508
 Q606 R052 V743; R00708-M R00708-Q; 0708-S 0708-U
 M2 - [02] A111 A960 C710 K0 K4 K421 M225 M231 M272 M281 M320 M411 M431 M620
 M630 M782 M903 M904 Q233; R05327-M
 - [04] A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M431
 M782 M903 M904 M910 Q233; R01508-M; 1508-U
 - [05] A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M431
 M782 M903 M904 Q233; R03239-M; 1508-U
 M6 - [06] M903 P831 Q508 Q606 R052 R140
 PA - (JAPS) NIPPON GOSEI GOMU KK
 PN - JP8259607 A 19961008 DW199650 C08F2/18 006pp
 PR - JP19950091875 19950324
 XA - C1996-157391
 XIC - C08F-002/18
 AB - J08259607 Prepn. of inorganic substance- contg. polymer particle
 comprises forming an oil-in-water emulsion by adding while stirring a
 dispersion of inorganic substance dispersed in a radical
 polymerisable, hydrophobic monomer, into a mixture of water in an amt.
 of 5-30 vol. % relative to the oil-in-water emulsion and a surfactant,
 and polymerising while maintaining the aq. phase vol.% below 30% until
 polymerisation conversion of 30% by using an oil-soluble
 polymerisation initiator.
 - Pref. monomer is an aromatic vinyl cpd., such as styrene,
 (meth)acrylic acid ester, and allyl cpd. (an acrylic acid such as
 methacrylic acid may be used in an amt. of less than 10% relative to
 the monomer). The inorganic substance is metal oxide involving ferrite
 of a magnetic body and has average particle size of less than 0.07
 micron which is dispersible homogeneously. The surfactant is a
 sulphate, pref. sodium laurylsulphate. The initiator is
 azo-bisisobutylo nitrile (AIBN) or diisopropyl peroxydicarbonate.
 - USE/ADVANTAGE - Polymer particle is used for paints, functional
 binders, wet developers, immunity diagnosis, nucleic acid binding for
 genetic engineering, cell or protein separation, medical drug
 carriers, information recording materials, information displays, and
 sustained release. Polymer particles have a narrow particle size
 distribution of 0.1-1.0 micron.
 - In an example, styrene (98 g) methacrylic acid 2, 2,2'-AIBN (0.5) and
 ferrite dispersion (Ferricoloid HC-50; RTM, magnetic body dia. 0.02

THIS PAGE BLANK (USPTO)

micron) (30) mixed to give a monomer mixture (130.3 ml), which was added dropwise to water (23.0 ml) contg. sodium laurylsulphate (0.4 g) over 10 min., to give a black, creamy monomer emulsion with water phase fraction of 15 vol.%. The emulsion of oil-in-water type was polymerised at 45 deg.C for 40 hr. to give a semi-solid reaction system in polymerisation conversion 85%. This was put in water and dispersed with a homomixer to give a homogeneous dispersion having particle dia. of 0.42 micron and a narrow particle dispersion of PD 0.8-1.2 value of 86%. Magnetic bodies existed inside all polymer particles, which were attracted to a magnet and the supernatant liquid was clear. (Dwg.0/0)

AW - DRUG CARRIERS RECORDING MATERIALS PAINTS
 AKW - DRUG CARRIERS RECORDING MATERIALS PAINTS
 CN - R00460-M R00460-Q R05327-M R00708-M R00708-Q R01508-M R03239-M
 DRL - 0460-S 0460-U 0708-S 0708-U 1508-U
 IW - INORGANIC SUBSTANCE CONTAIN POLYMER PARTICLE CELL SEPARATE PREPARATION
 ADD INORGANIC SUBSTANCE DISPERSE MONOMER WATER SURFACTANT POLYMERISE
 OBTAIN EMULSION

IKW - INORGANIC SUBSTANCE CONTAIN POLYMER PARTICLE CELL SEPARATE PREPARATION
 ADD INORGANIC SUBSTANCE DISPERSE MONOMER WATER SURFACTANT POLYMERISE
 OBTAIN EMULSION

NC - 001

OPD - 1995-03-24

ORD - 1996-10-08

PAW - (JAPS) NIPPON GOSEI GOMU KK

TI - Inorganic substance contg. polymer particle used for e.g. cell sepn. -
 prep'd. by adding inorganic substance dispersed in monomer into water and surfactant and polymerising obtd. emulsion.

A01 - [001] 018 ; H0000 ; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 ; L9999
 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R
 ; P1741 ;
 - [002] 018 ; H0000 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31
 D51 D53 D58 D76 D88 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999
 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P1741 ; P1752 ;
 - [003] 018 ; H0000 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51
 D53 D58 D63 F41 F89 G0384-R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ;
 L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
 - [004] 018 ; H0000 ; G0715-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 ; L9999
 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R
 ;
 - [005] 018 ; H0022 H0011 ; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 ;
 G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35 D60 H0215 ; L9999
 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R
 ; P1741 ; P0088 ;
 - [006] 018 ; H0022 H0011 ; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 ;
 R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36
 F35 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551
 L2506 ; S9999 S1456-R ; P1741 ; P0088 ;
 - [007] 018 ; H0022 H0011 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18
 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
 F36 F35 D60 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999
 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P1741 ; P0088 ;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- [008] 018 ; H0022 H0011 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18
D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10
D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999
L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P1741 ; P0088 ;
- [009] 018 ; H0022 H0011 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 D58 D63 F41 F89 G0384-R ; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 F36 F35 D60 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
- [010] 018 ; H0022 H0011 ; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26
D51 D53 D58 D63 F41 F89 G0384-R ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01
D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
- [011] 018 ; H0022 H0011 ; G0715-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 ;
G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35 D60 H0215 ; L9999
L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1456-R
; P0088 ;
- [012] 018 ; H0022 H0011 ; G0715-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 ;
R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60 D84 F36
F35 H0215 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551
L2506 ; S9999 S1456-R ; P0088 ;
- [013] 018 ; ND01 ; ND03 ; Q9999 Q6791 ; Q9999 Q7158-R Q7114 ;
Q9999 Q7998 Q7987 ; Q9999 Q8082 ; Q9999 Q8037 Q7987 ; Q9999 Q8855-R
; Q9999 Q7283 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ; N9999 N5947 ; B9999
B4262 B4240 ; N9999 N6439 ;
- [014] 018 ; R00426 D01 D11 D10 D50 D88 F12 F13 ; R05153 D01 D11 D10
D50 D63 D88 F45 ; C999 C088-R C000 ; C999 C293 ;
- [015] 018 ; R05327 D01 D11 D10 D50 D61 D92 F60 Na 1A ; A999 A635
A624 A566 ;
- [016] 018 ; G2915-R D00 F20 Fe 8B Tr O- 6A ; A999 A748 ; S9999
S1456-R ; B9999 B5209 B5185 B4740 ,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259607

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 2/18

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 F 2/18

MBD

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平7-91875

(22)出願日

平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 笠井 澄

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成
ゴム株式会社内

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成
ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 無機物含有ポリマー粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ラジカル重合により得られ、粒径が0.1～
1 μmにある無機物含有ポリマー粒子の提供を目的とする。

【構成】 ラジカル重合性の疎水性モノマーに無機物を
分散し、体積分率で5～30%になる量の水と界面活性
剤の混合物の中に攪拌しながら添加して得られる水中油
滴型エマルジョンを、油溶性重合開始剤を用い、重合転
化率30%までは水相の体積分率を30%以下に維持し
て重合することを特徴とする無機物含有ポリマー粒子の
製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ラジカル重合性の疎水性モノマーに無機物を分散した分散体を、水中油滴型エマルジョンに対する体積分率が5～30%になる量の水と界面活性剤との混合物の中に攪拌しながら添加して水中油滴型エマルジョンを形成した後、油溶性重合開始剤を用い、重合転化率30%までは水相の体積分率を30%以下に維持しながら重合することを特徴とする無機物含有ポリマー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無機物を含有したポリマー粒子に関する。とりわけ従来の技術では製造が困難であったラジカル重合による、無機物を含有する粒子径0.1～1μmポリマー粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】ラジカル重合でのポリマー粒子の製造法には大きく分けて、懸濁重合と乳化重合がある。懸濁重合はあらかじめ油溶性の開始剤を溶かした油性のモノマーを懸濁保護剤あるいは乳化剤を含む水に分散して重合する重合法である。得られるポリマー粒子の粒子径は通常数μm～数百μmの大粒径で幅広い粒径分布を有する。また、懸濁重合においては、重合反応に影響を与えない無機物をモノマーに混入しておけば無機物含有ポリマー粒子が比較的容易に製造できる。つまり、懸濁重合では無機物含有ポリマー粒子の製造は容易であるが、得られるポリマー粒子の粒子径は数μm以上で、粒子径分布は幅広くなる。例えば、特開昭56-164503では無機物を混入したモノマーの一部または全部を高い剪断力で水中に機械分散して懸濁重合することで粒子径が1μm以下に小さくする無機物含有ポリマー粒子の製造方法を開示しているが、得られる無機物含有ポリマー粒子の粒子径分布は幅広いものであった。また、特公表昭59-500691では、懸濁重合で粒子径分布の狭い無機物含有ポリマー粒子を製造するための試みがなされているが、これでも1μm以下の無機物含有ポリマー粒子の製造は困難であった。

【0003】一方、乳化重合は油性のモノマーを乳化剤で水中に乳化し、水溶性開始剤で重合する重合法である。重合の初期には水中の乳化剤ミセル中あるいは水に微量に溶解しているモノマーが水溶性開始剤からの水中のラジカルによって重合する。この重合成分は水中に溶けておらず析出し、系内に無数の微小粒子が形成され膨大な界面面積となるためコロイド的に不安定となり、その系で安定に存在できる界面面積になるまで互いに凝集する。この段階は通常、重合転化率で数%以内の極く初期に完結する。この後は凝集した粒子の数は変わらずに、この凝集した粒子に対し、水を経由してモノマーワン分子とラジカルが分子拡散で粒子に侵入して重合を継続する。ここでは系内のモノマー液滴からモノマーが徐々に水に溶出し、重合中の粒子が徐々に太り、重合の完結まですすむ。このような乳化重合では粒子径は通常0.05～0.5μm程度であり、粒子径分布は比較的狭い。しかしながら、重合の大部分の段階がモノマーが水を拡散して粒子に移る機構のため、乳化重合のポリマー粒子に無機物を含有させることは困難であった。たとえモノマーに無機物を混ぜて乳化重合しても、モノマーのみが粒子に移って重合し、無機物は水中に取り残された。

- 10 【0004】特開昭57-125203では、水に分散した無機物を共存させて乳化重合を行なわせることで、初期の核形成の段階に無機物を抱き込んで無機物含有ポリマー粒子を乳化重合で製造することが開示されている。しかし、この方法ではポリマー粒子に含有させることができない無機物の量が少ないと、無機物は水によく分散するものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があった。このほかに、特開昭59-111929、特開昭63-65085などでは、あらかじめ合成したポリマー粒子の表面に後から無機物を付着あるいは結合させることができるものに限られるなどの制約があ

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の状況をもとに、本発明では1μm以下で比較的粒子径分布が狭く、無機物が内部に均一に分布する無機物含有ポリマー粒子を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種の重合法を観察検討し、上述において説明したように通常の乳化重合では無機物を含有するポリマー粒子の合成が構造上困難であるとされるのに対し、高濃度乳化重合にお

いては無機物を容易に導入できることを見い出し、本発明に到達した。即ち、本発明はラジカル重合性の疎水性モノマーに無機物を分散した分散体を、水中油滴型エマルジョンに対する体積分率が5～30%になる量の水と界面活性剤との混合物の中に攪拌しながら添加して水中油滴型エマルジョンを形成した後、油溶性重合開始剤を用い、重合転化率30%までは水相の体積分率を30%以下に維持しながら重合することを特徴とするポリマー粒子の製造方法を提供するものである。本発明でのモノマーは疎水性のラジカル重合性のビニルモノマーであり、その具体例を挙げると、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(ポリ)エチレングリコールのモノあるいはジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールのモノあるいはジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールのモノあるいはジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル類、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテートなどのアリル化合物；(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)オキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエン化合物。さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、グリシルメタクリレート、ビニルビリジン、ジエチルアミノエチルアクリレート、N-メチルメタクリルアミド、アクリロニトリルなどの官能基含有モノマーが挙げられる。これらのなかでアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など水溶性の高いモノマーはモノマー全体としての水溶解度が高くなつて水中油滴型モノマーエマルジョンができなくなることのない範囲で使用できる。具体的には水溶性モノマーの量は全モノマーの10重量%以下である。

【0007】本発明で使用する無機物はモノマーに不溶であり、ラジカル重合に致命的な影響を与えないものである。多くの無機物はある程度ラジカル重合に対して阻害あるいは促進効果を有するが、重合開始剤の量を調整することで対応できるものは本発明の無機物として使用できる。本発明で使用できる無機物の具体例を示すと、銅、金、真鍮などの金属、あるいは酸化鉄、フェライト、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、フライッシュなどの金属酸化物、あるいは炭酸カルシウム、

炭酸マグネシウムなどの炭酸塩類、リン酸カルシウム、リン酸鉛などのリン酸塩類、シリカおよびシリケートなどの粘土とガラス類、塩化銀などの金属塩、水酸化アルミニウムなどのアルミニウム水和物などである。これらのうち、磁性体であるフェライトを含めた金属酸化物の粉末が好ましい。

【0008】無機物の形状は粒子状であることが好ましく、粒子径は小さいことおよびモノマーによく分散することが必要である。無機物の平均粒子径はモノマー中で10.3μm以下、好ましくは0.1μm以下さらに好ましくは0.07μm以下で均一に分散することが必要である。このため、使用する無機物は小粒径に調整することおよび無機物とモノマーとの親和性が悪いときには無機物を表面処理することもできる。無機物の表面処理にはシランカップリング剤処理、チタネートカップリング剤処理あるいは重合によるポリマーコート処理など既知の方法を適用することができる。本発明の無機物としては、あらかじめ油中に磁性体を分散した磁性流体あるいは顔料が分散されている油性ペイントおよびその半製品20は良好に使用できる。本発明で無機物をモノマーに分散するには通常の攪拌機でもよいが、無機物の分散性が悪いとき、あるいは得られる無機物含有ポリマー粒子中の無機物含有量を均一にすることが必要な場合は、ホモミキサー、ホモナイザー、ペイントミルなどの高剪断力での分散機を使用することができる。

【0009】本発明では無機物を分散したモノマーを界面活性剤を溶解した少量の水を用いて乳化する。ここで使用する界面活性剤を溶解した水の量はエマルジョン中で体積分率で5～30%、好ましくは10～25%である。本発明ではモノマーエマルジョンは水中油滴型エマルジョンである必要がある。この様にするためには、通常界面活性剤を溶解した水のなかに、攪拌しながらゆっくりモノマー相を添加することで調整できる。ここで、添加順を入れ替えるまたは添加速度が速すぎると、本発明で必要な水中油滴型エマルジョンが得られない。なお、モノマーエマルジョンが水中油滴型であることは、これを水中に滴下して容易に水中に分散することで確認判定できる。ここでモノマーエマルジョン中の水相の体積分率が5%未満では水中油滴型エマルジョンが得られなくなり、本発明の実施ができない。また、これが重合開始時点及び重合前期において30%を越えると粒子径が大きく粒子径分布の広い通常の懸濁重合による粒子が混在する様になり、本発明の目的を達せない。

【0010】本発明で使用する界面活性剤は通常のアニオン界面活性剤が使用でき、使用するモノマーにあわせて選定すればよい。このうちとくにエマルジョンの安定性の点で硫酸エステルあるいは硫酸塩が好ましく、具体的にはラウリル硫酸エステルナトリウム、セチル硫酸エステルナトリウム、オレイル硫酸エステルナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウムなどが挙げられ

る。また、モノマー-エマルジョンの安定性を補強するために界面活性剤のほかに、セチルアルコールなどの乳化助剤を使用することも好ましい。本発明で使用するラジカル重合開始剤は油溶性のものであり、乳化の際にあらかじめモノマー相に溶かして使用する。使用できる開始剤を例示すると、アソビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤、ベンゾイルペルオキシド、2、4-ジクロルベンゾイルペルオキシドなどの芳香族系過酸化物、イソブチルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルペルオキシ)カーボネートなどの脂肪族系過酸化物が挙げられる。これらうち特にアソビスイソブチロニトリル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートなど比較的の低温で重合できるものが好ましい。

【0011】本発明では得られたモノマー-エマルジョンを開始剤の重合開始条件にあわせた条件に温度を設定することで重合を行なう。モノマー-エマルジョンは高温ほどエマルジョンが破壊されやすくなるため、開始剤の適用可能温度のうちなるべく低温で重合することが好ましい。本発明ではモノマー-エマルジョンの粘度が高いため、重合の際には必ずしも攪拌を行わなくてもよい。むしろ、エマルジョンの安定性を損なうため強い攪拌を行なうことは避けねばならない。攪拌なしの静置重合も可能であるが、除熱のため最小限の攪拌を連続あるいは間欠的に行なうことが好ましい。本発明の重合前のモノマー-エマルジョンはやや固いクリーム状であり、重合に従って徐々に固体状になるが、水中油滴型の分散状態は変わらない。重合後、水に分散することで無機物含有ポリマー粒子の水分散体を得る。なお、重合に従って間欠的にあるいは連続的に適量の水を添加して、重合中の反応系の流動性を維持することも可能である。ただし、重合転化率30%までは好ましくは重合転化率40%までは、重合系の水相の体積分率を30%以下に維持しなければならない。この水相の体積分率が30%を越えると乳化重合と同時に懸濁重合が併発し、粒子径分布が極端に広くなってしまい好ましくない。

【0012】本発明で得られる無機物含有ポリマー粒子は平均粒径(R)が好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であり、比較的狭い粒子径分布を達成する。粒子径分布の測定法は、電子顕微鏡法で100個以上のポリマー粒子をランダムに計測して $0.8R$ から $1.2R$ の間に存在する成分の体積分率(PD0.8-1.2)として定義することができる。本発明の無機物含有ポリマー粒子は通常PD0.8-1.2値で70%以上である。

【0013】以下に実施例で本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例】

実施例1

ステレン9.8g、メタクリル酸2g、重合開始剤としての2、2'-アソビスイソブチロニトリル0.5g、フ

50 エライトの分散液30g(フェリコロイドHC-50、タイホー工業(株)製、磁性体含量50重量%、分散媒ケロシン、磁性体粒径 $0.02\mu\text{m}$)を添加し、均一に混合し、全体積130.3mlのモノマー混合物を得た。このモノマー混合物の全量をラウリル硫酸ナトリウム4gを溶かした水23.0ml中に攪拌しながら少量ずつ10分間かけて添加し、黒色のクリーム状の水相分率15体積%のモノマー-エマルジョンを得た。このモノマー-エマルジョンの一部を水に投入したところ、水中に完全に分散し、水中油滴型エマルジョンであることが確認された。これを窒素雰囲気下、静置状態で45℃に温度コントロールし、40時間重合を行なった。重合終了後、反応系は半固体状になっており、重合転化率85%であった。これを水中に投入してホモミキサーで分散したところ、ポリマー粒子は均一に分散した。得られたポリマー粒子は電子顕微鏡計測で平均粒径 $0.42\mu\text{m}$ 、PD0.8-1.2値86%で粒子径分布の狭いものであった。また電子顕微鏡写真では各ポリマー粒子の内部に均一に磁性体が存在し、磁性体の存在しないポリマー粒子は見い出されなかった。また、得られたポリマー粒子は磁石で吸引でき、上澄みは清澄であった。

【0014】比較例1

ラウリル硫酸エステルナトリウム4gを溶かした水300gに、ステレン9.8g、メタクリル酸2g、フェリコロイドHC-50を30gを溶解したモノマーと磁性流体の混合物を添加した。窒素雰囲気下に攪拌しながら70℃に昇温し、過硫酸カリウムの2重量%水溶液25gを加えて重合を開始し、70℃で12時間の乳化重合を行なった。重合収率98%で粒子径 $0.15\mu\text{m}$ でPD0.8-1.2値87%の比較的狭い粒子径分布のポリマー粒子が得られたが、白色であり、電子顕微鏡写真ではポリマー粒子には磁性体が存在せず、単なるポリマー粒子であった。添加した磁性体は水中に数μm~数十μmの凝集塊として存在していた。

【0015】比較例2

ポリビニルアルコール10gを溶かした水500mlに、ステレン9.8g、メタクリル酸2g、ベンゾイルペルオキシド0.5g、フェリコロイドHC-50を30gを溶解したモノマーと磁性流体の混合物を添加し、パドル型攪拌翼で攪拌しよく分散した。これを窒素雰囲気下、攪拌しながら70℃で重合を行なったところ、重合転化率97%でポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子はポリマー粒子内に磁性体を含有しており、磁石で吸引できる磁性粒子であるが、粒子径 $2\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ にわたる幅広い粒子径分布であり、平均粒子径 $24\mu\text{m}$ 、PD0.8-1.2値33%であった。

【0016】実施例2~4、比較例3および4

モノマー-エマルジョンの水の量を変更した以外は実施例1と同様にして実施例2~4、比較例3および4のポリマー粒子を得た。表1に結果を示す。比較例3のモノマ

一エマルジョンの水量が5体積%未満の条件ではエマルジョンの形態が油中水滴型に転相してしまい、重合によってポリマー粒子が得られなくなる。比較例4ではモノマー一エマルジョンの水量が多すぎるため、系中の一部で*

*通常の懸濁重合が生じ、粒子径分布が幅広いものとなつた。

【0017】

【表1】

	エマルジョン中の 水量 (g)	水の体積分率 (vol%)	モノマー一エマルジョン の形態	重合転化率 (%)	重合後の粒子の 粒子径 (μm)	粒子径分布 P D _{0.8-1.2} 値(%)
実施例1	23.0	15	水中油滴型	85	0.42	86
2	6.9	5	×	90	0.44	75
3	32.6	20	×	83	0.38	85
4	55.8	30	×	72	0.35	92
比較例3	4.0	3	油中水滴型		注1)	
4	70.2	35	水中油滴型	91 注2)	0.7注2)	52 注2)

注1)：重合系全体がポリマー塊となって粒子が得られない。

注2)：0.3 μm程度の粒子と数μmの粒子の混合物であった。

【0018】実施例5

ステレン30g、ブチルメタクリレート50g、メタクリル酸メチル17g、アクリル酸3gに、開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10g、無機物としてカーボンブラック(粒子径0.02 μm)10gを混合した。これをセチル硫酸エステルナトリウム3gを溶かした水30ml中に攪拌しながら少量ずつ15分かけて添加し黒色のクリーム状の水中油滴型モノマー一エマルジョンを得た。これを窒素雰囲気下、50℃で60時間の重合を行った。重合中は静置であったが、途中12時間毎に緩い攪拌を行った。重合終了後、固体分濃度30を測定したところ、重合転化率93%であった。系に石鹼水を添加しホモミキサーで分散したところ、黒色粒子※

20※の均一な分散体となった。得られたポリマー粒子は粒子径0.5 μm、P D_{0.8-1.2}値91%の狭いポリマー粒子径であった。各ポリマー粒子にはカーボンブラックがほぼ均一にポリマー粒子内に入っており、カーボンブラックのないポリマー粒子は観察されなかった。

【0019】実施例6

重合中1時間毎に1分間緩い攪拌を行い、重合開始後6、12、24時間目にそれぞれ水を15mlづつ添加したほかは実施例1と同様にして実施例6の重合を行った。各重合時間での重合転化率、水相体積分率(水添加前、後)、系の粘度(水添加前)はそれぞれ次のとおりであった。

	重合転化率 (%)	水相体積分率(%)		水添加前の粘度(CP)
		水添加前	水添加後	
6時間目	18	15.0	22.6	4500
12時間目	29	22.6	28.9	4300
24時間目	36	28.9	34.3	8400
40時間目	82	34.3	-	7300

水添加により、全重合時間中重合系は流動性を維持することができ、良好な重合安定性と作業性であった。得られたポリマー粒子は平均粒子径0.4 μm、粒子径分布P D_{0.8-1.2}値90%の粒子径の揃った磁性粒子であった。ポリマー粒子は磁石で沈降でき、上澄みは清澄であった。

【0020】比較例5

水の添加時期を重合開始後4、8、12時間目としたほかは実施例6と同様にして比較例5を行なった。各重合時間での重合転化率、水相体積分率(水添加前、後)、系の粘度(水添加前)はそれぞれ次のようにであった。

	重合転化率 (%)	水相体積分率(%)		水添加前の粘度(CP)
		水添加前	水添加後	
4時間目	4	15.0	22.6	3700
8時間目	18	22.6	28.9	4200
12時間目	28	28.9	34.3	5800
40時間目	87	34.3	-	7300

比較例5では、重合転化率30%を越える前に水の体積分率が30%を越えたため、重合安定性は問題なく重合系の粘度も操作可能の範囲であったが、得られたポリマー粒子は平均粒子径3.2μm、P D 0.8-1.2値28%であり、0.3μm前後のポリマー粒子と数μmから数十μmの通常の懸濁重合のポリマー粒子が多量に混在している粒子径分布の幅広いものであった。

【0021】

【発明の効果】本発明の無機物含有ポリマー粒子は、從

来合成が困難であった0.1~1μmで比較的粒子径分布の狭いポリマー粒子である。このために塗料用ポリマー粒子、機能性バインダー粒子、湿式現像剤ポリマー粒子、免疫診断用ポリマー粒子、遺伝子工学用核酸結合ポリマー粒子、細胞あるいは蛋白分離用ポリマー粒子、医療用薬物担持ポリマー粒子、情報記録材料用ポリマー粒子、情報表示用ポリマー粒子、徐放性ポリマー粒子などに適用の可能性が拓け、実用上有用である。